

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

| | | |
|---|-----------|---|
| (51) International Patent Classification ⁶ : C11D 1/68, 3/20 | A1 | (11) International Publication Number: WO 99/15609 (43) International Publication Date: 1 April 1999 (01.04.99) |
| (21) International Application Number: PCT/US98/19677 (22) International Filing Date: 22 September 1998 (22.09.98) (30) Priority Data: 08/936,010 23 September 1997 (23.09.97) US (71)(72) Applicant and Inventor: OLIN MICROELECTRONIC CHEMICALS, INC. [US/US]; 501 Merritt 7, Norwalk, CT 06856 (US). (72) Inventor: HONDA, Kenji; 8 Plymouth Drive, Barrington, RI 02806 (US). (74) Agent: GREELEY, Paul, D.; Ohlandt, Greeley, Ruggiero & Perle, L.L.P., 9th floor, One Landmark Square, Stamford, CT 06901-2682 (US). | | (81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i> |
| (54) Title: AQUEOUS RINSING COMPOSITION (57) Abstract The present invention is directed to an aqueous post-strip rinsing composition, comprising (1) water; (2) at least one water-soluble organic acid; and (3) at least one water-soluble surface-active agent, the rinse solution having a pH in the range from about 2.0 to about 5.0. The present invention is also directed to a method of using the above composition to remove residues from a semiconductor substrate. | | |

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C10D 1/68

(11) 공개번호 특2001-0024201
(43) 공개일자 2001년09월26일

| | | | |
|---------------|---|-------------|---------------|
| (21) 출원번호 | 10-2000-7002981 | (87) 국제공개번호 | WO/1999/15609 |
| (22) 출원일자 | 2000년 03월21일 | (87) 국제공개일자 | 1999년 04월01일 |
| 변역문제출일자 | 2000년 03월21일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US1998/19677 | | |
| (86) 국제출원출원일자 | 1998년 09월22일 | | |
| (81) 지정국 | AP:ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 짐바브웨 | | |
| | EA:유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 | | |
| | EP:유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 | | |
| | OA:OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 키네비소 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 | | |
| | 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아 헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지아 가나 감비아 크로아티아 헝가리 인도네시아 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 시에라리온 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 유고슬라비아 짐바브웨 | | |
| (30) 우선권주장 | 08/936,010 1997년 09월23일 미국(US) | | |
| (71) 출원인 | 마치 스페셜티 케미칼즈, 인코포레이티드 스티븐티 워쇼 | | |
| | 미합중국, 06856-4500 커네티컷 노워크 패리트 세븐 501 | | |
| (72) 발명자 | 존다 겐지 | | |
| | 미국 로드 아일랜드주 02886 워릭 넘버 11 시더 폰드 드라이브 36 | | |
| (74) 대리인 | 이병호 | | |

심사청구 : 있음

(54) 수성 세정 조성물

요약

본 발명은 물(1), 하나 이상의 수용성 유기 산(2) 및 하나 이상의 수용성 계면활성제(3)를 포함하고 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0인 스트립핑 후 세정용 수성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 위의 조성물을 사용하여 반도체로부터 잔류물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

색인어

스트립핑 후 세정용 수성 조성물, 수용성 유기 산, 수용성 계면활성제, 감광성 내식막 잔류물, 에칭 후 잔류물, 리무버 용액, 잔류물

영세서

발명의 배경

1. 발명의 분야

본 발명은 물, 하나 이상의 수용성 유기 산 및 하나 이상의 수용성 계면활성제를 포함하고 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0인 수성 세정 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 감광성 내식막 잔류물, 에칭 후 잔류물(post-etch residue), 리무버 용액, 잔류물 및 이들의 혼합물을 함유하는 기판을 물, 하나 이상의 수용성 유기 산 및 하나 이상의 수용성 계면활성제를 포함하고 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0인 수성 세정 용액으로 처리함을 포함하여, 감광성 내식막 잔류물, 에칭 후 잔류물, 리무버 용액, 잔류물 및 이들의

혼합물을 함유하는 기판으로부터 잔류물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

2. 기술의 간단한 설명

반도체 부품과 집적 회로의 제조는 일반적으로 사진평판술 공정을 사용하여 수행된다. 당해 공정은 먼저 반도체 기판을 감광성 내식막(포지티브 또는 네가티브)으로 피복하여 감광성 내식막 층을 기판 위에 형성시키고, 이어서 상 노출시킨 다음, 현상시켜 패턴화된 감광성 내식막 층을 기판 위에 형성시킴을 포함한다. 이러한 패턴화된 층은 금속, 다른 반도체 물질 또는 다른 절연 물질로 에칭하고 도우핑하고 피복하는 공정과 같은 실제 기판 패턴화 공정에 있어서 마스크로서 작용한다.

이러한 기판 패턴화 작업 후, 패턴화된 감광성 내식막 구조를 또는 층은 기판으로부터 제거되어야 한다. 과거에는 알칸올아민과 같은 다른 화합물과 극성 유기 용매와의 혼합물이 기판으로부터 감광성 내식막 층을 스트립핑하는 데 사용되었다. 당해 용액은 당해 기술분야에서 감광성 내식막 스트립핑 용액으로서 통상적으로 공지되어 있다. 당해 스트립핑 용액은 일반적으로 효과적이지만, 몇몇 경우, 소량의 감광성 내식막 잔류물 및 스트립퍼 용액(stripper solution)이 스트립핑 작업 이후에 기판의 표면에 잔류할 수 있다.

현재 보다 바람직한 대안으로, 산소 가스 플라즈마 회분화(oxygen-gas plasma ashing)를 사용하여 감광성 내식막 층을 제거한다. 당해 플라즈마 처리는 감광성 내식막 층을 연소시키지만, 소량의 감광성 내식막 잔류물, 에칭 후 잔류물 및 플리너 용액이 몇몇 상황에서 기판의 표면에 여전히 잔류할 수 있다.

패턴화된 감광성 내식막 층을 제거하는 다른 방법은 액체 또는 가스 제트 스트림으로 스크러빙하거나 액체 질소, 아르곤 또는 초임계 유체로 저온 처리하거나 감광성 내식막 층의 상부에 부착된 집적체 피복된 층으로 층을 박리하는 방법과 같은 기계적 방법을 포함한다.

액체 감광성 내식막 스트립퍼 용액 또는 산소 가스 플라즈마 회분화 단계가 패턴화된 감광성 내식막 층을 제거하는 데 사용되는 경우, 그 다음에 액체 세정 작업을 사용하는 것이 통상적이다. 일반적으로, 이러한 세정 처리는 먼저 기판을 유기 용매(예: 가장 통상적으로 이소프로필 알콜)를 사용하여 세정하고, 이어서 탈이온수를 사용하는 2차 세정 작업을 포함한다. 이소프로필 알콜 이외에, 또 다른 유기 용매 세정 용액의 특정 교시는, 네마시우스(Nemesis) 등의 미국 특허 제4,786,578호(비이온성 계면활성제와 혼합된 트리메탄올아민과 같은 유기 염기), 고바야시(Kobayashi) 등의 미국 특허 제4,824,762호(디프로필렌글리콜 모노메틸 에테르와 같은 에테르 화합물 및 임의로 모노메탄올아민과 같은 아민 화합물) 및 아오야마(Aoyama) 등의 미국 특허 제5,174,816호(수거 또는 수거 알콜과 혼합된 4급 수산화암모늄 수용액)에 기재되어 있다. 그러나, 이러한 유기 용매 함유 세정제의 사용은 감광성 내식막 제거 작업을 복잡하게 하고 추가의 용매 폐기물을 생성시키기 때문에 반드시 바람직한 것은 아니다.

액체 스트립핑 작업 또는 산소 가스 플라즈마 회분화 작업 등으로 생성된 감광성 내식막 잔류물 이외에 다른 잔류물이 사진평판술 공정과 관련되어 사용되는 플라즈마 에칭 작업 동안에 형성될 수 있다. 예를 들면, 아오야마 등의 미국 특허 제5,174,816호에 설명되어 있는 바와 같이, 염화알루미늄과 같은 금속 할라이드가 에칭 후 잔류물로서 형성될 수 있다. 이러한 금속 할라이드는 물과 접촉시 기판의 부식을 야기할 수 있다.

또한, 접촉, 금속 패턴 및 포시베이션 오프닝(possivation opening)을 통한 비등방성 플라즈마 에칭 공정 동안, 에칭 후 잔류물이 형성될 수 있고 당해 기술분야에 속한 종합체 잔류물로서 공지되어 있다. 속박 종합체 잔류물은, 감광성 내식막 층의 산소 플라즈마 회분화 후, 일반적으로 제거하기가 보다 어려운 금속 산화물이 된다. 당해 잔류물의 불완전한 제거는 패턴 한정 및/또는 회로의 완전한 충전을 방해한다.

"클리너 용액"이라고 하는 신규한 부류의 생성물이 이러한 에칭 후 잔류물, 특히 금속 산화물계 잔류물을 제거하기 위해 개발되었다. 이들 클리너는 일반적으로 하나 이상의 부식 억제제를 함유하는 아민 또는 알코올 염의 수용액으로서 기재되어 있다(참조: 혼다(Honda) 등의 미국 특허 제5,612,304호). 또한, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)를 함유하는 현상제와 같은 알칼리성 수성 현상제가 알루미늄을 부식시키는 것으로 공지되어 있다. 따라서, 산화알루미늄계 잔류물은 TMAH로 에칭될 수 있다. 그러나, 에칭 후 잔류물의 다른 유형, 예를 들면, AlF₃과 같은 금속 불화물은 금속 층 부식없이 TMAH로 쉽게 제거될 수 없다. TMAH는 또한 폴리실리콘 플라즈마 에칭 공정으로부터의 잔류물에 대해서는 비효과적이다.

금속 산화물계 속박 잔류물은 불화수소산과 에틸렌 글리콜 에테르와의 수성 혼합물(1) 또는 질산, 아세트산 및 불화수소산의 혼합물(2)로도 제거될 수 있다. 그러나, 당해 용액은 임계 금속 및 산화물 층의 과도한 부식을 방지하기 위한 신중한 공정 제어를 필요로 한다. 몇몇 장치 구조물에서, 이들 용액은 비선형적인 부식 메커니즘으로 인해 유용하지 못하다. 또한, 이 와이 엠(Lee Wai M.)의 문헌(참조: Interconnects, Contact Metallization and Multilevel Metallization Symposium (183rd Spring Meeting of The Electrochemical Society) in Honolulu, HI, May 16-21, 1993)에는, 하이드록실아민 함유 아민/수계 스트립핑 조성물이 몇몇 종류의 속박 잔류물을 제거할 수 있는 것으로 기재되어 있다.

그러나, 물과 위에서 언급한 유형의 잔류물과의 반응으로 야기되는 금속 부식을 억제하지만 특정 처리 작업을 필요로 하는 유기 용매를 함유하지 않는, 액체 스트립퍼 용액 또는 신규한 액체 클리너 용액(또는 둘 다) 다음에 사용되거나 무수 산소 가스 플라즈마 회분화 작업 이후에 사용될 수 있는 보다 우수한 세정 용액이 여전히 필요하다.

발명의 개요

따라서, 본 발명의 하나의 양태는 물, 하나 이상의 수용성 유기 산 및 하나 이상의 수용성 계면활성제를 포함하고 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0인 수성 세정 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 양태는 감광성 내식막 잔류물, 에칭 후 잔류물, 리무버 용액 잔류물 및 이들의 혼합물을 함유하는 기판을 물, 하나 이상의 수용성 유기 산 및 하나 이상의 수용성 계면활성제를 포함하고 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0인 수성 세정 용액으로 처리함을 포함하여, 감광성 내식막 잔류물, 에칭 후 잔류물, 리무버 용액 잔류물 및 이들의 혼합물을 함유하는 기판으로부터 잔류물을 제거하는 방법에 관한 것

이다.

본 발명의 또 다른 양태는: 감광성 내식막 잔류물, 에칭 후 잔류물, 리무버 용액 잔류물 및 이들의 혼합물을 포함하는 잔류물 및 패턴화된 감광성 내식막 층을, 패턴화된 감광성 내식막 층을 갖고 에칭 처리된 기판으로부터 제거하는 방법에 관한 것으로서, 패턴화된 감광성 내식막 층을 기판으로부터 제거하는 단계 (1), 기판을 리무버 용액으로 처리하는 단계 (2) 및 물, 하나 이상의 수용성 유기 산 및 하나 이상의 수용성 계면활성제를 포함하고 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0인 수성 세정 용액으로 기판을 세정하는 단계 (3)를 포함하는 방법에 관한 것이다.

바람직한 양태의 설명

본 명세서에서 사용되는 용어 "감광성 내식막 잔류물"은 패턴화되거나 패턴화되지 않고 포지티브 또는 네가티브인 특정량의 감광성 내식막 층 및 기판 위에 잔류하는 감광성 내식막 층의 특정량의 분해 생성물을 나타낸다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "에칭 후 잔류물"은 플라스마 에칭 작업 후에 기판 위에 잔류하는 특정량의 잔류물을 나타낸다. 이러한 잔류물은 금속 산화물, 금속 할라이드, 불소화된 탄화수소 중합체 등을 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "리무버 용액 잔류물"은 리무버 용액을 기판에 적용한 후에 기판 표면에 잔류하는 특정량의 리무버 용액을 나타낸다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "리무버 용액"은 감광성 내식막 스트리핑 용액과 기판으로부터 에칭 후 잔류물(예: 측벽 중합체 잔류물)을 제거하기 위한 용리나 용액 둘 다를 포함한다. 용어 "기판"은 감광성 내식막 층 및 리무버 용액이 적용되는 특정 기판, 바람직하게는 반도체 기판을 의미한다.

본원에서 정의된 용어 "감광성 내식막 스트리핑"은 감광성 내식막 또는 다른 유사한 유기 중합체성 물질을 반도체 기판으로부터 제거하는 화학 단계 또는 공정을 나타낸다. 용어 "플라스마 에칭 잔류물 세척"은 잔류성 물질(종종 측벽 중합체라고도 한다)을 플라스마 에칭 처리된 반도체 기판으로부터 제거하는 화학 단계 또는 공정이다. 일반적으로, 감광성 내식막 스트리핑 및 플라스마 에칭 잔류물 세척은 둘 다 반도체 기판 표면 위에 잔류성 용매를 잔류시켜, 이후 세정 단계에 의해 완전히 제거되지 않는 경우, 물과의 접촉시 반도체 기판의 금속 층의 부식을 초래한다. 용어 "수용성 유기 산"은 물에 실질적으로 용해되는 유기 산을 나타낸다. 본 명세서에 사용되는 용어 "수용성 계면활성제"는 물에 실질적으로 용해되고 물 또는 수용액에 용해시 표면 장력을 감소시키거나 두 액체간의 계면 장력 또는 액체와 고체간의 계면 장력을 감소시키는 제제이다. 본 명세서에 정의된 용어 "비부식성"은 점차적으로 기판을 마모시키는 화학 작용의 억제를 나타낸다.

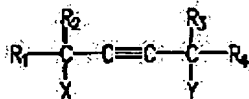
위에서 언급한 바와 같이, 본 발명은 물, 하나 이상의 수용성 유기 산 및 하나 이상의 수용성 계면활성제를 포함하는 수성 세정 조성물이다. 당해 세정 용액은 바람직하게는 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0이다.

본 발명의 스트리핑 후 세정을 수성 조성물에 포함되는 수용성 유기 산은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 말레르산, 이소말레르산, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 1,2,3-벤젠트리카복산, 글리콜산, 락트산, 시트르산, 살리실산, 타르타르산, 글루콘산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 락트산, 타르타르산, 아세트산, 글루콘산 및 프탈산이 특히 바람직하다.

본 발명의 스트리핑 후 세정을 수성 조성물에 포함되는 바람직한 수용성 계면활성제는 하나 이상의 아세틸렌성 알콜 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물, 하나 이상의 인산 에스테르 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물, 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물 및 이들의 혼합물을 포함한다.

본 발명의 조성물에 유용한 하나 이상의 아세틸렌성 알콜 그룹을 함유하는 바람직한 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물은 화학식 I의 화합물이다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1 과 R_2 는 각각 독립적으로 $-(CH_2)_n-CH_3$ (여기서, n 은 0 내지 5의 정수이다) 및 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 로부터 선택되고,

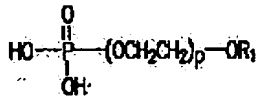
R_3 과 R_4 는 각각 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 5의 저급 알킬 그룹으로부터 선택되고,

X 와 Y 는 각각 독립적으로 $-(O-CH_2-CH_2)_m-OH$ (여기서, m 은 1 내지 50의 정수이다)로부터 선택된다.

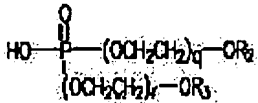
올리고(에틸렌 옥사이드) 골격에 부착된 특히 유용한 아세틸렌성 알콜 그룹은 3-에틸-1-부틴-3-올, 3-에틸-1-펜틴-3-올, 2,5-디에틸-3-헥신-2,5-디올, 3,6-디에틸-4-옥틴-3,6-디올, 2,4,7,9-테트라에틸-5-데신-4,7-디올 및 3,5-디에틸-1-헥신-3-올을 포함한다. 이러한 계면활성제는 에어 프로덕츠(Air Products)가 사판하고 있으며, "서피놀(SURFYNOL)" 400류의 계면활성제(예: 서피놀 420(에톡시화 테트라에틸 데신디올))이다.

본 발명의 조성물에 유용한 하나 이상의 인산 에스테르 그룹을 함유하는 적합한 올리고(에틸렌 옥사이드)는 화학식 II 및 화학식 III의 화합물이다.

화학식 II



화학식 III



위의 화학식 II 및 화학식 III에서,

R₁은 탄소수 약 8 내지 약 30의 알킬 그룹 또는 알킬페닐 그룹이고,

R₂와 R₃은 독립적으로 탄소수 약 8 내지 약 30의 알킬 그룹 및 알킬페닐 그룹으로부터 선택되고,

p, q 및 r은 각각 독립적으로 약 1 내지 약 20으로부터 선택된 정수이다.

이러한 계면활성제는 빅토르 케미칼 워크스(Victor Chemical Works)가 시판하고 있으며 비카웨트(VICAWET) 120이다.

본 발명의 조성물에 유용한 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 적합한 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물은 3,6-디옥사헵탄산, 3,6,9-트리옥사데칸산, 3,6,9-트리옥사운데칸디오산, 폴리글리콜 미산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 부류의 화합물은 "옥사산(oxa acid)"이라고 하며 헥스트 셀라네제(Hoechst Celanese)가 시판하고 있다.

세정 조성물 속의 성분들의 바람직한 양은, 세정 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 수용성 유기 산 약 0.0001 내지 1%, 수용성 계면활성제 약 0.0001 내지 1% 및 잔여량의 물이다. 세정 조성물 속의 성분들의 보다 바람직한 양은, 세정 용액의 총 중량을 기준으로 하여, 수용성 유기 산 약 0.001 내지 0.1%, 수용성 계면활성제 약 0.01 내지 0.5% 및 잔여량의 물이다.

당해 기술분야의 숙련인들에게 공지되어 있는 여러 가지 다른 성분들, 예를 들면, 착색제, 습윤제, 소포제 등이 당해 세정 조성물에 임의로 포함될 수 있다. 일반적으로, 이들 임의 성분들 각각의 양은, 세정 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.0001 내지 0.1 중량%이다.

당해 세정 조성물의 제조는 선택된 수용성 유기 산 성분 및 선택된 수용성 계면활성제를 탈이온(미)수에 용해시키거나 혼합하고, 용해에 영향을 미치지도록 임의로 약 40 내지 60°C에서 약간 가열하여 생성된 용액의 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0으로 되도록 함으로써 수행된다. 생성된 용액을 임의로 여과하여 기판을 손상시킬 수 있는 용해되지 않은 입자를 제거할 수 있다.

스트리핑 후 세정용 수성 조성물은 반도체 기판과 같은 잔류물 함유 기판을 처리하는 데 사용된다. 적합한 기판은 규소, 알루미늄 또는 중합체성 수지, 이산화규소, 도유된 이산화규소, 규소 수지, 비소화칼륨, 질화규소, 탄탈, 구리, 폴리실리콘, 세라믹 및 알루미늄/구리 합금, 폴리이미드 등을 포함한다. 이들 기판의 피복 표면은 감광성 내식막 피복물이 도포되기 전에 헥사메틸디실라잔과 같은 통상적인 접착 촉진제를 먼저 도포하거나 도포하지 않을 수 있다.

바람직하게는, 세정 처리는 패턴화된 감광성 내식막 층을 기판으로부터 제거하는 제거 단계 후에 수행한다. 당해 제거 단계는 적합한 액체 감광성 내식막 스트리퍼를 사용하는 스트리핑 단계, 산소 가스 플라즈마 회분화 작업 또는 패턴화된 감광성 내식막 층을 제거하기 위해 당해 기술 분야에 공지되어 있는 기타 통상적인 단계일 수 있다. 또한, 예비 제거 단계는 플라즈마 에칭 잔류를 세척 단계이거나 감광성 내식막 스트리핑 단계와 플라즈마 에칭 잔류를 세척 단계의 조합 단계일 수 있다.

당해 제거 단계는 반도체 제조 기술분야에 공지되어 있는 방법으로 수행될 수 있다. 감광성 내식막 스트리핑은 일반적으로 위에서 논의된 화학 스트리핑제에 의한 감광성 내식막의 제거를 포함한다. 한편, 플라즈마 에칭 잔류를 세척은 일반적으로 플라즈마 에칭 부산물, 예를 들면, AlCl₃, AlF₃, Al₂O₃, SiF₄, SiO₂ 등과 같은 알루미늄, 티탄, 구리 또는 관련 금속의 산화물 또는 할라이드를 형성시키는, 적용된 감광성 내식막을 고에너지 플라즈마로 회분화한 후에 생성된 잔류물을 위에서 기재한 세척 조성물로 세척함으로써 수행된다. 또는, 감광성 내식막 스트리핑과 플라즈마 에칭 잔류를 세척의 조합 단계는 감광성 내식막과 플라즈마 에칭 잔류물을 둘 다 동시에 제거하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 방법의 세정 단계는 기판의 부식을 최소화하기 위해서 기판의 표면에 잔류하는 잔류성 감광성 내식막 스트리퍼와 플라즈마 에칭 잔류를 물리너를 물 다 세정하는 데 사용된다.

연급된 스트리핑 후 세정용 수성 조성물은 감광성 내식막 스트리핑 또는 플라즈마 에칭 잔류를 세척 단계 다음의 세정 단계에 사용되는 이소프로필 알콜 또는 N-메틸-2-피롤리돈과 같은 통상적인 유기 용매의 대

체로서 사용된다. 본 발명의 방법에 따라 반도체 기판을 제조하는 일반적인 과정은 다음과 같다:

산화물 박막이 형성되어 있는 실리콘 웨이퍼와 같은 기판을 용액 형태의 감광성 내식막 조성물로 균질하게 피복하고, 이어서 건조시켜 감광성 내식막 층을 형성시킨 다음, 광에 대한 패턴식 노출로 패턴화하고, 현상 처리하고, 노출 후 베이킹하여 패턴화된 감광성 내식막 층을 수득한다. 기판 표면의 산화를 막을 마스크로서의 패턴화된 감광성 내식막 층을 사용하여 선택적으로 에칭한 다음, 패턴화된 감광성 내식막 층을 화학 스트리핑 또는 플라스마 에칭으로 기판 표면으로부터 완전히 용해시킨다. 잔류하는 화학 스트리퍼 잔류물 또는 플라스마 에칭 잔류물을 본 발명의 조성물을 사용하는 세정 단계에 의해 제거한다.

실제 세정 조건(즉, 온도, 시간 등)은 넓은 범위에 걸쳐 달라질 수 있는데, 일반적으로 감광성 내식막 스트리퍼 또는 플라스마 에칭 잔류물 클리너의 특성 및 양 뿐만 아니라 당해 기술분야의 숙련인들에게 익숙한 기타 인자에 좌우된다. 그러나, 일반적으로 온도의 범위는 약 1 내지 3분 동안 약 25°C 내지 약 45°C가 통상적이다.

본 발명의 방법의 수행시 세정 조성물과 스트리핑되거나 세척된 기판을 접촉시키는 데 각종 수단이 사용될 수 있다. 예를 들면, 당해 기술분야의 숙련인들에게 자명한 바와 같이, 스트리핑되거나 세척된 기판을 세정 용액 속에 침지시킬 수 있거나, 세정 조성물을 스트리핑되거나 세척된 기판의 표면에 분무할 수 있다.

특정 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 본 발명의 조성물은 잔류하는 아민계 스트리핑 또는 세척 용액의 부식 효과를 감소시키는 작용을 하는 것으로 믿어진다. 세정 조성물 속의 수용성 유기 산은 물과 아민계 스트리핑 또는 세척 용액과의 반응으로 생성된 하이드록사이드 이온과 같은 부식성 종을 중화시킨다.

본 발명의 세정 조성물은 각종 스트리핑 또는 세척 용액을 기판으로부터 제거하고 중화시키는 데 효과적이다. 예시적인 스트리핑 또는 세척 조성물은 올린 코포레이션(Olin Corporation)의 계열사인 올린 마이크로일렉트로닉 머티리얼즈(Olin Microelectronic Materials)가 시판하고 있는 마이크로스트립(MICROSTRIP®) 2001, 이케미세 테크놀로지, 인코포레이티드(EKC Technology, Inc.)가 시판하고 있는 이케미세 265, 이케미세 270, 이케미세 311, 이케미세 830, 애쉬랜드 케미칼(Ashland Chemical)이 시판하고 있는 액트(AC) 935 및 베이커 케미칼(Baker Chemical)이 시판하고 있는 피알(PR)-2000을 포함한다. 이들 물질은 모두 포지티브 작용 및 네가티브 작용 g/i 라인(positive- and negative-working g/i line) 및 심 UV 내식막, 전자 빔 내식막, X선 내식막, 이온 빔 내식막과 같은 유기 중합체성 물질 및 폴리이미드 수지 등과 같은 유기 유전체용으로 효과적인 스트리퍼 또는 플라스마 에칭 잔류물 클리너이다.

실시에 및 비교예

본 발명은 다음 실시예 및 비교예를 통해 추가로 상세하게 기재된다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다. 명백하게 달리 언급되지 않는 한 모든 부 및 %는 중량비이고 모든 온도는 °C이다.

실시예 1

물 99.8g, 락트산 0.1g 및 에어 프로덕츠, 인코포레이티드가 시판하는 서피놀 420으로부터 스트리핑 후 세정 용액을 제조한다. 당해 용액의 pH는 25°C에서 약 2.90이다.

Al-Si-Cu/SiO₂/Si의 다층 실리콘 웨이퍼를 플라스마 부착법으로 제조한 다음, 라우드 아일랜드주 미스트 프로비던스에 소재하는 올린 마이크로일렉트로닉 머티리얼즈가 시판하는, 노볼락과 나프토퀴논 디아지드 중합체를 포함하는 OIR-32 포지티브 감광성 내식막(PR)으로 상부를 피복한다. 당해 감광성 내식막을 막 두께 약 1.0μm로 스펀 피복법으로 피복한다. PR 층을 사진평판술로 마이크로패턴 처리하고, 이어서 미리 패턴화된 PR 마스크를 사용한 플라스마 에칭으로 금속 층 위에 패턴을 전사시킨다. 생성된 웨이퍼는 규소 및 알루미늄 산화물 및 할라이드의 혼합물이 패턴화된 기판 위에 PR 잔류물과 플라스마 에칭 부산물을 모두 함유한다. 이후 PER로 약기되는 플라스마 에칭 잔류물의 정확한 조성은 공지되어 있지 않다.

위와 같이 제조된 웨이퍼를 조각(면적 1cm X 1cm)으로 절단하고, 95°C에서 온도 조절된 욕 속의 통상적인 알칸올아민계 스트리퍼(올린 마이크로일렉트로닉 머티리얼즈가 시판하는 마이크로스트립 2001) 약 100ml를 함유하는 200ml 비이커 속에 넣는다. 웨이퍼 조각을 스트리퍼 용액에 침지시키고, 용액을 90°C에서 30분 동안 온화하게 교반한다. 이어서, 웨이퍼 조각을 위에서 언급한 스트리핑 후 세정 용액을 함유하고 10분 동안 온화하게 교반된 다른 비이커로 옮긴다. 웨이퍼 조각들을 스트리핑 후 세정 용액으로부터 제거하고, 실온에서 2분 동안 탈이온수로 세척한 다음, 표면 위로 질소 가스를 취입하여 건조시킨다.

웨이퍼 조각들을 금 스퍼터링 후에 전장 방출형 주사 전자 현미경(SEM)하에 조사한다. SEM 영상의 상하 단면적 사진을 웨이퍼 표면이 보이도록 수득하여 PR 및/또는 PER 잔류물이 잔류하는지를 관찰하고 금속 부식을 평가한다.

SEM 조사는 모든 잔류물이 금속 부식없이 완전히 제거되었음을 나타낸다.

비교예 1

물 99.9g 속에 락트산 0.1g을 용해시켜 제조된 스트리핑 후 세정 용액을 사용하는 점을 제외하고 실시예 1에 기재된 과정에 따른다. 당해 용액의 pH는 25°C에서 2.90이다.

비교예 2

물 99.94g과 아세트산 0.06g으로부터 제조된 스트리핑 후 세정 용액을 사용하는 점을 제외하고 실시예 1에 기재된 과정을 또한 따른다. 당해 용액의 pH는 25°C에서 3.40이다.

비교예 3

실시예 1에 언급된 웨이퍼를 실시예 1에 언급된 스트리퍼 용액과 함께 사용한다. 그러나, 스트리핑 후 세정 용액은 사용되지 않고 두 개의 탈이온수 세정제가 대신 사용된다. SEM 조사 결과는 모든 잔류물이

실시에 1과 같이 세척되지만 상당한 금속 부식이 관찰됨을 나타낸다.

표 1에 시험 결과를 요약하여 기재한다. 표 1에서, LA는 락트산이고, AA는 아세트산이고, 계면활성제는 에어 프로덕츠, 인코포레이티드가 시판하는 서피놀 420이다. 표 1에서 "++"는 가장 효과적인 잔류물 세척을 나타낸다. 표 1에서 "+"는 적당히 유효한 잔류물 세척을 나타낸다.

다음과 같이 결론지어질 수 있다.:

(1) 금속 부식은 스트립핑 후에 물로 세척하기 전에 본 발명의 세정 용액으로 웨이퍼를 세척함으로써 방지될 수 있다.

(2) 스트립핑 후 세정용 조성물에 계면활성제를 가하는 것은 기판의 부식없이 웨이퍼 표면 세정을 향상시킨다. SEM은, 계면활성제를 함유하는 스트립핑 후 세정용 조성물로 처리된 웨이퍼가 계면활성제를 함유하지 않는 스트립핑 후 세정용 조성물에 비해 표면 부식 또는 피팅(pitting)이 없음을 보여준다.

[표 1]

| 시험예 번호 | 스트립핑 후 세정용 조성물 | | | pH | SEM 조사 결과 | | |
|--------|----------------|----------|-------|-----|-----------|-----|-------|
| | (종량%) | | | | 잔류물 세척 | | 금속 부식 |
| | H2O | 산 | 계면활성제 | | PR | PER | |
| 시험예 1 | 99.8 | 0.1(LA) | 0.1 | 2.9 | +++ | +++ | OK |
| 비교예 1 | 99.9 | 0.1(LA) | 0 | 2.9 | ++ | ++ | OK |
| 비교예 2 | 99.94 | 0.06(AA) | 0 | 3.4 | ++ | ++ | OK |
| 비교예 3 | 100 | 0 | 0 | NA | ++ | ++ | NR |

본 발명은 이미 특정 양태에 대하여 위에 기재되어 있지만, 본 명세서에 기재되어 있는 발명의 개념을 벗어나지 않고 다수의 변화, 수정 및 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 따라서, 첨부된 청구 범위의 넓은 범위와 정신에 속하는 이러한 모든 변화, 수정 및 변형을 포함하는 것으로 해석된다. 본 명세서에 언급된 모든 특허권, 특허 및 기타 문헌은 전부 인용된다.

(5) 청구의 범위

청구항 1

를, 하나 이상의 수용성 유기 산 및 하나 이상의 수용성 계면활성제를 포함하고 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0인 수성 세정 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 수용성 유기 산이 필수적으로 포름산, 아세트산, 프로피온산, 말레르산, 미소말레르산, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 1,2,3-벤젠트리카복산, 글리콜산, 락트산, 시트르산, 살리실산, 타르타르산, 글루콘산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수성 세정 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 수용성 유기 산이 필수적으로 락트산, 타르타르산, 아세트산, 글루콘산, 프탈산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수성 세정 조성물.

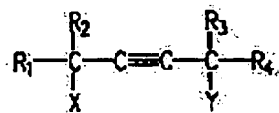
청구항 4

제1항에 있어서, 수용성 계면활성제가 필수적으로 하나 이상의 아세틸렌성 알콜 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물, 하나 이상의 인산 에스테르 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물, 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수성 세정 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 수용성 계면활성제가 하나 이상의 아세틸렌성 알콜 그룹을 함유하는 화학식 I의 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물인 수성 세정 조성물.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1 과 R_2 는 각각 독립적으로 $-(CH_2)_n-CH_3$ (여기서, n 은 0 내지 5의 정수이다) 및 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 로부터 선택되고,

R_3 과 R_4 는 각각 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 5의 저급 알킬 그룹으로부터 선택되고,

X 와 Y 는 각각 독립적으로 $-(O-CH_2-CH_2)_m-OH$ (여기서, m 은 1 내지 50의 정수이다)로부터 선택된다.

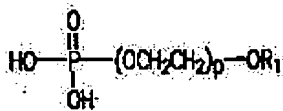
청구항 6

제5항에 있어서, 하나 이상의 아세틸렌성 알킬 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물의 아세틸렌성 알킬 그룹이 필수적으로 3-메틸-1-부틴-3-올, 3-메틸-1-펜틴-3-올, 2,5-디메틸-3-헥산-2,5-디올, 3,6-디메틸-4-옥탄-3,6-디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데칸-4,7-디올, 3,5-디메틸-1-헥산-3-올 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수성 세정 조성물.

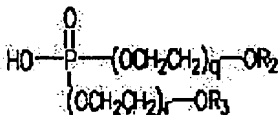
청구항 7

제4항에 있어서, 수용성 계면활성제가 하나 이상의 인산 에스테르 그룹을 함유하는 화학식 II 또는 화학식 III의 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물인 수성 세정 조성물.

화학식 II



화학식 III



위의 화학식 II 및 화학식 III에서,

R_1 은 각각 독립적으로 탄소수 약 8 내지 약 30의 알킬 그룹 또는 알킬페닐 그룹이고,

R_2 와 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 약 8 내지 약 30의 알킬 그룹 및 알킬페닐 그룹으로부터 선택되고,

p , q 및 r 는 각각 독립적으로 약 1 내지 약 20로부터 선택된 정수이다.

청구항 8

제4항에 있어서, 수용성 계면활성제가 필수적으로 3,6-디옥사헵탄산, 3,6,9-트리옥사데칸산, 3,6,9-트리옥사운데칸디오산, 폴리글리콜 이산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물인 수성 세정 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 세정 용액이, 세정 용액의 총 중량을 기준으로 하여, 수용성 유기 산 약 0.0001 내지 약 1%, 수용성 계면활성제 약 0.0001 내지 약 1% 및 잔여량의 물을 포함하는 수성 세정 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 세정 용액이, 세정 용액의 총 중량을 기준으로 하여, 수용성 유기 산 약 0.001 내지 약 0.1%, 수용성 계면활성제 약 0.01 내지 약 0.5% 및 잔여량의 물을 포함하는 수성 세정 조성물.

청구항 11

강광성 내식막 잔류물, 에칭 후 잔류물, 리무버 용액 잔류물 및 이들의 혼합물을 함유하는 기판을 물, 하나 이상의 수용성 유기 산 및 하나 이상의 수용성 계면활성제를 포함하고 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0 인 수성 세정 용액으로 처리함을 포함하여, 강광성 내식막 잔류물, 에칭 후 잔류물, 리무버 용액 잔류물 및 이들의 혼합물을 함유하는 기판으로부터 잔류물을 제거하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 수용성 유기 산이 필수적으로 포름산, 아세트산, 프로피온산, 말레르산, 이소말레르산, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 1,2,3-벤젠트리카복실산, 글리콜산, 락트산, 시트르산, 살리실산, 타르타르산, 글루콘산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

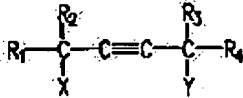
청구항 13

제11항에 있어서, 수용성 계면활성제가 필수적으로 하나 이상의 아세틸렌성 알콜 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물, 하나 이상의 인산 에스테르 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물, 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 수용성 계면활성제가 하나 이상의 아세틸렌성 알콜 그룹을 함유하는 화학식 I의 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물인 방법.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R₁과 R₂는 각각 독립적으로 -(CH₂)_n-CH₃(여기서, n은 0 내지 5의 정수이다) 및 -CH₂-CH(CH₃)-로부터 선택되고,

R₃과 R₄는 각각 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 5의 저급 알킬 그룹으로부터 선택되고,

X와 Y는 각각 독립적으로 -(O-CH₂-CH₂)_m-OH(여기서, m은 1 내지 50의 정수이다)로부터 선택된다.

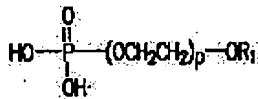
청구항 15

제14항에 있어서, 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물의 아세틸렌성 알콜 그룹이 필수적으로 3-메틸-1-부탄-3-올, 3-메틸-1-펜탄-3-올, 2,5-디메틸-3-헥산-2,5-디올, 3,6-디메틸-4-옥탄-3,6-디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데칸-4,7-디올, 3,5-디메틸-1-헥산-3-올 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 아세틸렌성 알콜 그룹을 함유하는 방법.

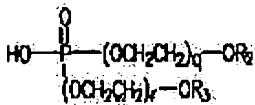
청구항 16

제13항에 있어서, 수용성 계면활성제가 하나 이상의 인산 에스테르 그룹을 함유하는 화학식 II 또는 화학식 III의 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물인 방법.

화학식 II



화학식 III



위의 화학식 II 및 화학식 III에서,

R₁은 각각 독립적으로 탄소수 약 8 내지 약 30의 알킬 그룹 또는 알킬페닐 그룹이고,

R₂와 R₃는 각각 독립적으로 탄소수 약 8 내지 약 30의 알킬 그룹 및 알킬페닐 그룹으로부터 선택되고,

p, q 및 r은 각각 독립적으로 약 1 내지 약 20으로부터 선택된 정수이다.

청구항 17

제13항에 있어서, 수용성 계면활성제가 필수적으로 3,6-디옥사헵탄산, 3,6,9-트리옥사데칸산, 3,6,9-트리옥사운데칸디오산, 폴리글리콜 이산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물인 방법.

청구항 18

제11항에 있어서, 수성 세정 용액이, 세정 용액의 총 중량을 기준으로 하여, 수용성 유기 산 약 0.0001 내지 약 1%, 수용성 계면활성제 약 0.0001 내지 약 1% 및 잔여량의 물을 포함하는 방법.

청구항 19

패턴화된 감광성 내식막 층을 갖고 에칭 처리된 기판으로부터 감광성 내식막 잔류물, 에칭 후 잔류물, 리무버 용액 잔류물 및 이들의 혼합물을 포함하는 잔류물과 패턴화된 감광성 내식막 층을 제거하는 방법으로서,

패턴화된 감광성 내식막 층을 기판으로부터 제거하는 단계(1),

기판을 리무버 용액으로 처리하는 단계(2) 및

기판을 물, 하나 이상의 수용성 유기 산 및 하나 이상의 수용성 계면활성제를 포함하고 pH 범위가 약 2.0 내지 약 5.0인 수성 세정 용액으로 세정하는 단계(3)를 포함하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 제거 단계(1)과 처리 단계(2)가 물 다액체 감광성 내식막 스트리핑 작업을 포함하는 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 제거 단계(1)이 산소 가스 플라즈마 회분화 작업을 포함하는 방법.

청구항 22

제20항에 있어서, 제거 단계(1)이 에칭 후 세척 작업을 포함하는 방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 단계(1)과 단계(2)가 동시에 수행되는 방법.

청구항 24

제19항에 있어서, 수용성 유기 산이 필수적으로 포름산, 아세트산, 프로피온산, 발레르산, 미소발레르산, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 1,2,3-벤젠트리카복실산, 글리콜산, 락트산, 시트르산, 살리실산, 타르타르산, 글루콘산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

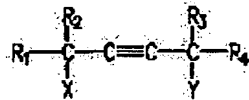
청구항 25

제19항에 있어서, 수용성 계면활성제가 필수적으로 하나 이상의 아세틸렌성 알콜 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물, 하나 이상의 인산 에스테르 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물, 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 수용성 계면활성제가 하나 이상의 아세틸렌성 알콜 그룹을 함유하는 화학식 I의 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물인 방법.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1 과 R_2 는 각각 독립적으로 $-(CH_2)_n-CH_3$ (여기서, n 은 0 내지 5의 정수이다) 및 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 로부터 선택되고,

R_3 과 R_4 는 각각 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 5의 저급 알킬 그룹으로부터 선택되고,

X 와 Y 는 각각 독립적으로 $-(O-CH_2-CH_2)_m-OH$ (여기서, m 은 1 내지 50의 정수이다)로부터 선택된다.

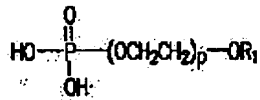
청구항 27

제26항에 있어서, 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물의 아세틸렌성 알콜 그룹이 필수적으로 3-에틸-1-부틴-3-올, 3-에틸-1-펜틴-3-올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 3,6-디메틸-4-옥탄-3,6-디올, 2,4,7,9-테트라에틸-5-데칸-4,7-디올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 아세틸렌성 알콜 그룹을 함유하는 방법.

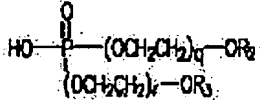
청구항 28

제25항에 있어서, 수용성 계면활성제가 하나 이상의 인산 에스테르 그룹을 함유하는 화학식 II 또는 화학식 III의 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물인 방법.

화학식 II



화학식 III



위의 화학식 II 및 화학식 III에서,

R₁은 각각 독립적으로 탄소수 약 8 내지 약 30의 알킬 그룹 또는 알킬페닐 그룹이고,

R₂와 R₃은 각각 독립적으로 탄소수 약 8 내지 약 30의 알킬 그룹 및 알킬페닐 그룹으로부터 선택되고,

p, q 및 r은 각각 독립적으로 약 1 내지 약 20으로부터 선택된 정수이다.

청구항 29

제25항에 있어서, 수용성 계면활성제가 필수적으로 3,6-디옥사헵탄산, 3,6,9-트리옥사데칸산, 3,6,9-트리옥사운데칸디오산, 폴리글리콜 이산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유하는 올리고(에틸렌 옥사이드) 화합물인 방법.

청구항 30

제19항에 있어서, 수성 세정 용액이, 세정 용액의 총 중량을 기준으로 하여, 수용성 유기 산 약 0.0001 내지 약 1%, 수용성 계면활성제 약 0.0001 내지 약 1% 및 잔여량의 물을 포함하는 방법.